

리튬 폴리머 전지용 정극활물질 LiFePO_4 및 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 의 전기화학적 특성

조흥관¹, 김은미¹, 박경희¹, 구할본¹, 박복기²
¹전남대학교, ²호원대학교

Electrochemical Properties of LiFePO_4 and $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ Cathode Materials for Lithium Polymer Batteries

Xing Guan Zhao¹, En Mei Jin¹, Kyung-Hee Park¹, Hal-Bon Gu¹, Bo-Kee Park²
¹Chonnam National Univ., ²Howon National Univ.

Abstract : Phospho-olivine LiFePO_4 and $\text{LiTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$ cathode materials were prepared by the solid-state reaction. To improve conductivity we carried out electrochemical performance of Ti^{2+} doped LiFePO_4 . The Ti^{2+} doped LiFePO_4 started 3.36 V of flat voltage on discharge curve and showed a gentle decline in the curve compared to undoped LiFePO_4 without great changes of capacity. And so, we could achieve to improve electrochemical performance as reversible, cycle life. Similarly, LiFePO_4 doping with Ti^{2+} was showed the effect of dopant which was obtained the improved discharge capacity as 140 mAh/g and good cycling performance.

Key Words : LiFePO_4 ; Doping; Solid-state reaction; Solid polymer electrolyte

1. 서론

올리빈 구조의 LiFePO_4 의 합성은 주로 고상법으로 이루어지고 있어 소결과정에서 철의 산화 및 입자성장으로 인한 낮은 전자전도도로 전기화학적 특성이 나쁘다. 이런 LiFePO_4 양극소재의 단점을 개선하기 위하여 본 연구에서는 단 한번의 소결방식으로 LiFePO_4 를 제조하여 LiFePO_4 합성의 소결온도에 따른 입자의 성장 및 충/방전 특성과 낮은 전자전도도를 향상시키기 위하여 전이금속 (Ti^{2+})을 치환하는 방식으로 양극소재를 준비하였고 또한 그 전기화학적 특성을 분석하였다.

2. 실험

올리빈 구조의 LiFePO_4 의 합성은 Li_2CO_3 (Aldrich Co), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Aldrich Co.)를 출발 물질로 고상법에 의하여 제조 되었고, $\text{LiTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$ 는 TiO를 질량비에 따라 치환하여 제조되었다. 제조한 양극분말은 20 wt.%의 도전재(Sp 270)와 10 wt.%의 PVdF(polyvinylidene fluoride)를 결합제로 첨가하여 리튬폴리머전지용 정극을 제조하였고 본 실험에서 전해질은 고분자전해질인 25PVDFLiClO₄EC₁₀PC₁₀ (SPE)을 사용하였고 부극은 금속 리튬 호일을 사용하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1의 FE-SEM 이미지로부터 LiFePO_4 의 입자크기는 약 150 nm로 입자들이 균일하게 분포되었음을 알 수 있다. 충방전 결과로부터 $\text{LiFePO}_4/\text{Li cell}$ 의 경우, 첫 사이클에서 방전용량은 140 mAh/g, 50 사이클에서는 139 mAh/g의 높은 방전용량과 우수한 사이클 특성을 보여주었으며, $\text{LiTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4/\text{SPE}/\text{Li cell}$ 을 구성하여 충/방전을 진행한 결과, $\text{LiTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4/\text{SPE}/\text{Li cell}$ 은 초기에 낮은 방전용량 123 mAh/g으로 나타내었지만 우수한 가역성을 보이며, 안정적인 충/방전 사이클 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. $\text{LiTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$ 의 50 사이클에서의 방전용량은 143 mAh/g으로

나타내었다. 이는 Ti^{2+} 를 치환하지 않은 전지와 비교하여 높은 방전용량을 나타내었으며, 이로부터 전이금속을 치환함으로써 더 우수한 특성을 갖는 리튬폴리머전지의 제조 가능성을 충분히 알려주었다.

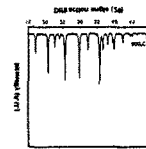


그림 1. 제조한 LiFePO_4 의 XRD 스펙트럼.

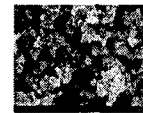


그림 2. LiFePO_4 의 FE-SEM 이미지.

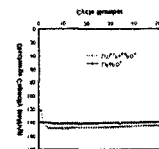


그림 3. 제조한 LiFePO_4 및 $\text{LiTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$ 를 정극활물질로 이용한 전지의 충방전 특성.

4. 결론

준비된 LiFePO_4 양극소재는 XRD 분석 결과, 모두 올리빈 구조를 나타내었고, 어떠한 불순물도 발견할 수 없었다. LiFePO_4 의 전자전도도를 향상시키기 위하여 전이금속 Ti^{2+} 를 치환하여 제조한 경우, 초기 방전용량은 123 mAh/g으로 낮았지만, 3 번째 사이클 이후로는 순수한 LiFePO_4 보다 높은 약 150 mAh/g의 높은 우수한 용량값과, 사이클 특성을 나타냄으로 안정적인 충/방전 사이클 특성을 나타내는 고에너지 밀도의 리튬폴리머전지를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.